

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/PTO 03 SEP 2004



REC'D. 03 JUL 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 09 419.5

Anmeldetag: 05. März 2002

Anmelder/Inhaber: Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran und deren Anwendung in Brennstoffzellen

IPC: B 01 D, H 01 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmeyer

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)
BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure-Polymeren, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymerelektrolytmembranen unterscheiden.

Zu der Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebundenen Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventionelle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschermembranen aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben.

Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorsulfonsäurepolymer Nafion® (US 3692569). Dieses Polymer kann wie in US 4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch

erhalten durch Füllen eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US 3535041).

Eine weitere perfluorierte Kationenaustauschermembran kann wie in US5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomeren bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US5834523 beschrieben.

US6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

Eine weitere Klasse von teilfluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfropfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird wie in EP667983 oder DE19844645 beschrieben an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfropfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Gleichzeitig mit der Pfropfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE4219077, EP96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE19527435) bekannt.

Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und

Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind beschrieben.

Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5.525.436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymerelektrolytmembranen wird die - zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit – eingesetzte Mineralsäure (meist konzentrierte Phosphorsäure) entweder nach der Formgebung eingesetzt oder alternativ dazu die basische Polymerelektrolytmembran direkt aus Polyphosphorsäure wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117686.4, Nr. 10144815.5 und Nr. 10117687.2 hergestellt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten

bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure, respektive

Polyphosphorsäure. Die Polymerelektrolytmembran erfüllt dabei weitere wesentliche

Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige

Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthaus Mechanismus transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen <100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamt-Wirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das

Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem einen

entscheidenden Nachteil auf. So liegt Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure als Elektrolyt vor, die durch ionische Wechselwirkungen nicht permanent an das basische Polymer gebunden ist und durch Wasser ausgewaschen werden kann.

Wasser wird wie oben beschrieben bei der elektrochemischen Reaktion an der Kathode gebildet. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C so wird das Wasser zum Grossteil als Dampf durch die Gasdiffusionselektrode abgeführt und der Säureverlust ist sehr gering. Fällt die Betriebstemperatur jedoch unter 100°C, z.B. beim An- und Abfahren der Zelle oder in Teillastbetrieb wenn eine hohe Stromausbeute angestrebt wird, so kondensiert das gebildete Wasser und kann zu einem verstärkten Auswaschen des Elektrolyten, hochkonzentrierte Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure, führen.

Dies kann bei der vorstehend beschriebenen Fahrweise der Brennstoffzelle zu einem stetigen Verlust der Leitfähigkeit und Zelleistung führen, welche die Lebensdauer der Brennstoffzelle vermindern kann.

In der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) wird als Brennstoff eine Methanol-Wasser-Gemisch zur Oxidation eingesetzt. Beim notwendigen direkten Kontakt der mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten Membran mit dem wässrigen Brennstoffgemisch an der Anode kommt es zu einem steten Auswaschen des Elektrolyten und somit zu einem irreversiblen Leistungsabfall. Deshalb sind mit Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierte Polymerelektrolytmembranen nicht für den Einsatz in einer Direktmethanolbrennstoffzelle geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, bei der ein Auswaschen des Elektrolyten verhindert wird. Insbesondere soll so die Betriebstemperatur von <0°C bis auf 200°C ausgeweitet werden können und das System keine Befeuchtung benötigen. Eine Brennstoffzelle enthaltend eine erfindungsgemässe Polymerelektrolytmembran soll

sich eignen für reinen Wasserstoff sowie für zahlreiche Kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe. Insbesondere Erdgas, Benzin, Methanol und Biomasse.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Herstellung einer Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung und ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran durch Quellen eines Filmes aus einem hochtemperaturstabilen Polymer in dieser Lösung, und anschließende Polymerisation zu einem Polyvinylphosphonsäurepolymer.

Bedingt durch die hohe Konzentration an Polyvinylphosphonsäurepolymer, seine hohe Kettenflexibilität und die hohe Säurestärke der Polyvinylphosphonsäure beruht die Leitfähigkeit auf dem Grothius-Mechanismus und das System benötigt somit keine zusätzliche Befeuchtung. Die polymere Polyvinylphosphonsäure die durch reaktive Gruppen auch vernetzt werden kann, bildet mit dem hochtemperaturstabilen Polymeren ein interpenetrierendes Netzwerk und wird durch gebildetes Produktwasser oder im Falle einer DMBZ durch den wässrigen Brennstoff nicht ausgewaschen. Eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran besitzt eine

sehr geringe Methanolpermeabilität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in einer DMBZ. Somit ist ein dauerhafter Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer Vielzahl von Brennstoffen wie Wasserstoff, Erdgas, Benzin, Methanol oder Biomasse möglich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A. Quellen einer Folie aus mindestens einem Polymeren in einer Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung und
- B. Polymerisation der in Schritt A) eingebrachten vorhandenen Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung.

Bei der in Schritt A) eingesetzten Folie aus mindestens einem Polymeren handelt es sich um eine Folie die eine Quellung von mindestens 3 % in der Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung aufweist. Als Quellung wird eine Gewichts Zunahme der Folie von mindestens 3 Gew.-% verstanden. Bevorzugt beträgt die Quellung mindestens 5 %, besonders bevorzugt mindestens 10%.

Bestimmung der Quellung Q wird gravimetrisch bestimmt aus der Masse des Filmes vor der Quellung m_0 und der Masse des Filmes nach der Polymerisation gemäß Schritt B), m_2 .

$$Q = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100$$

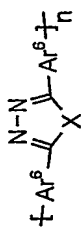
Die Quellung erfolgt bei einer Temperatur oberhalb 0°C vorzugsweise zwischen Raumtemperatur (20°C) und 180°C in einer vinylphosphonsäurehaltigen Lösung, die mindestens 5 Gew.-% Vinylphosphonsäure enthält

Bei den in Schritt A) eingesetzten Polymeren handelt es sich vorzugsweise um hochtemperaturstabile Polymere, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten.

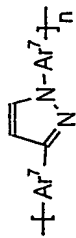
Besonders bevorzugt sind Polymere die mindestens ein Stickstoffatom in einer Wiederholungseinheit enthalten. Insbesondere bevorzugt sind Polymere, die mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit enthalten. Innerhalb dieser Gruppe sind insbesondere Polymere auf Basis von Polyazolen bevorzugt. Diese basischen Polyazol-Polymere enthalten mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit.

Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

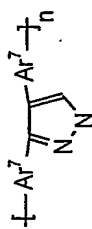
Das basische Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



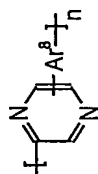
(V)



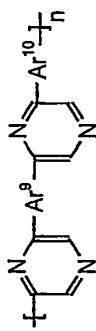
(VI)



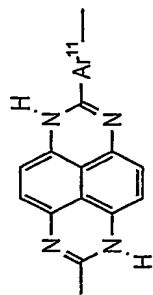
(VII)



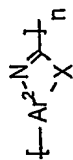
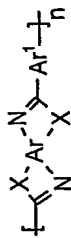
(VIII)



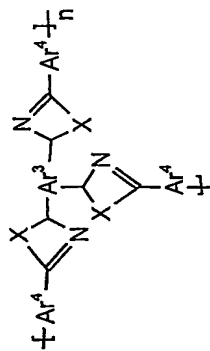
(IX)



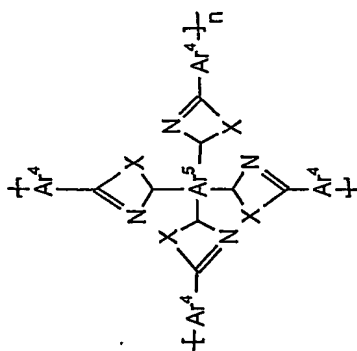
(X)



(II)

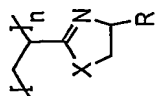


(III)

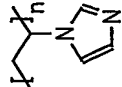


(IV)

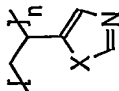
11



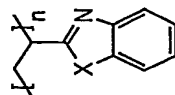
(XI)



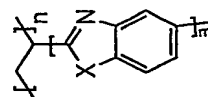
(XII)



(XIII)

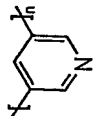


(XIV)

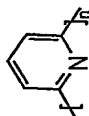


(XV)

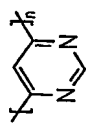
12



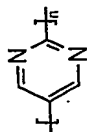
(XVI)



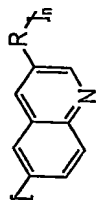
(XVII)



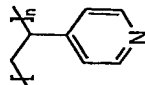
(XVIII)



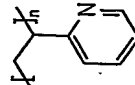
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

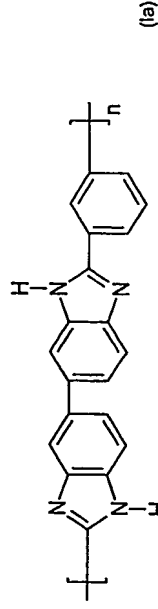
- Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Phenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.
- Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ beliebig. Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.
- Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzketige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.
- Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.
- Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzketige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.
- Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.
- Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.
- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das hochtemperaturstabile Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein

Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten, die durch Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Ein Beispiel eines äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (Ia) wiedergegeben:



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polytetrazole, Polyoxadiazole, Polythiadiazole, Polypyrazole, Polyquinoxalines, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

Besonders bevorzugt ist Celazole der Fa. Celanese, insbesondere ein solches bei dem das in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10129458.1 beschriebene durch Sieben aufgearbeitete Polymer eingesetzt wird.

Neben den vorstehend genannten Polymeren kann auch ein Blend das weitere Polymere enthält eingesetzt werden. Diese Polymere müssen jedoch die geforderte

Hochtemperaturstabilität aufweisen. Die Blendkomponente hat dabei im Wesentlichen die Aufgabe die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Materialkosten zu verringern. Eine bevorzugte Blendkomponente ist dabei Polyethersulfon wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10052242.4 beschrieben.

Zusätzlich kann der Polymerfilm weitere Modifizierungen, beispielsweise durch Vernetzung wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10110752.8 oder in WO 00/44816 aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die zur Quellung eingesetzte Polymerfolie aus einem basischen Polymer und mindestens einer Blendkomponente zusätzlich einem Vermeizer wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10140147.7 beschrieben.

Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn die zur Quellung eingesetzte Polymerfolie zuvor wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschrieben behandelt wird. Diese Variante ist vorteilhaft um die Quellung der Polymerfolie zu erhöhen.

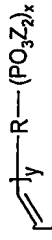
Anstelle der mittels klassischer Verfahren hergestellten Polymerfolien können auch die polyazolhaltigen Polymere wie in den deutschen Patentanmeldungen Nr. 10117686.4, 10144815.5, 10117687.2 beschrieben, eingesetzt werden. Hierzu werden diese von der Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure befreit und in Schritt A) eingesetzt.

Hochtemperaturstabil im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, welches als Polymerer Elektrolyt in einer Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120°C dauerhaft betrieben werden kann.

Die erfindungsgemäße Polymerelemente können noch weitere Zusätze an Füll- und/oder Hilfsstoffen aufweisen.

Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,8 bis 10 dl/g, insbesondere 1 bis 10 dl/g.

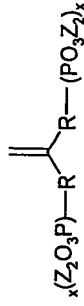
Bei der in Schrift A) verwendeten Lösung von Vinylhalogenphosphonsäuren handelt es sich um Verbindungen der Formel



worin

- 5 R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,

15 und/oder der Formel



worin

- 20 R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,

Die vinylhaltige Phosphonsäure kann zusätzlich noch weitere organische

Lösungsmittel und/oder Wasser enthalten. Diese können die Verarbeitbarkeit positiv

beeinflusst. Insbesondere kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Quellungsrate des Polymeren verbessert werden. Der Gehalt an Vinylphosphonsäure in solchen Lösungen beträgt mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure wie diese

beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt.

Die Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 90 %, bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Vinylhaltige

Phosphonsäure weitere zur Vernetzung befähigte Monomere. Bei diesen handelt es

sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff

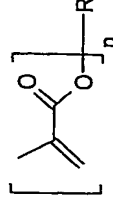
Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene,

Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

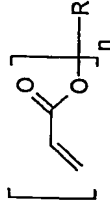
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



20 Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO₂, PR', Si(R')₂ bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und n mindestens 2 ist.

10

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxy, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

15

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, N', N-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat.

20

Die Vernetzer werden zwischen 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Vinylhaltige Phosphonsäure eingesetzt.

25

Anstelle einer Lösung kann die Vinylphosphonsäurehaltige Lösung auch noch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten.

Die Quellung der Folie in Schritt A) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur (20°C) und 160°C. Prinzipiell kann die Quellung auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, jedoch wird die zur Quellung

30

erforderliche Spannung erhöht und somit die Wirtschaftlichkeit reduziert. Bei zu hohen Temperaturen kann die zur Quellung eingesetzte Folie geschädigt werden. Die Dauer der Quellung ist von der gewählten Temperatur abhängig. Die Behandlungsdauer ist so zu wählen, daß die gewünschte Quellung erzielt wird.

5

Sofern die in Schritt A) eingesetzte Vinylphosphonsäurehaltige Lösung keine Starterlösung enthält, wird diese nach Schritt A) auf die gequollene Folie aufgebracht. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen. Insofern die Polymerisation anderweitig (z.B. thermisch, photochemisch, elektrochemisch) initiiert wird, kann auf einen Starter verzichtet werden.

10

Die Starterlösung enthält mindestens eine Substanz die zur Bildung von Radikalen befähigt ist. Die Radikalbildung kann thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.

15

Geeignete Radikalbildner sind Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbonat, Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxidcarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxodisulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), Benzpinakol, Dibenzylperoxide, Methylthylentetonperoxid, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen @Vazo und @Vazo WS erhältlichen Radikalbildner.

20

Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% (bezogen auf die Vinylhaltige Phosphonsäure) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

25

Die Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt B) erfolgt bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, insbesondere zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die Polymerisation führt zu einer weiteren Verfestigung des flächigen Gebildes. Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist

30

das flächige Gebilde eine selbsttragende Membran. Bevorzugt der Polymerisationsgrad mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0,6 bis 1,75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen. Die Strahlungs-dosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die Eigenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Membran beträgt mindestens 0,001 S/cm, bevorzugt mindestens 10 mS/cm, insbesondere mindestens 20 mS/cm.

Die erfindungsgemäße Polymermembran enthält zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Polymermembran zwischen 3 und 95 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 97 und 5 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure, besonders bevorzugt zwischen 5 und 90 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 95 und 10 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure. Zusätzlich kann die erfindungsgemäße Polymermembran noch weitere Füll- und/oder Hilfsstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten undotierten Polymermembranen bereits eine intrinsische Leitfähigkeit. Diese begründet sich insbesondere durch eine vorhandene polymere Polyvinylphosphonsäure.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaus und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. In einer Variante kann der Katalysator zusammen mit der Starterlösung aufgebracht werden. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthält.

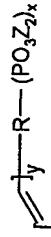
1. Protonenleitende Elektrolytmembran erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A. Quellen einer Folie aus mindestens einem Polymeren in einer Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung und
 B. Polymerisation der in Schritt A) eingebrachten vorhandenen Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung.

2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt A) eingesetzten Folie eine Quellung von mindestens 3 % in der Vinylphosphonsäurehaltigen Lösung aufweist.

3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt A) eingesetzten Polymeren um hochtemperaturstabile Polymere, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten, handelt.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der in Schritt A) anwesenden Lösung von Vinylhaltigen Phosphonsäure um Verbindungen der Formel



worin

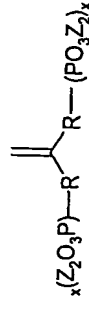
R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet handelt.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen von Vinylhaltigen Phosphonsäure weitere zur Vernetzung befähigte Monomere enthalten...

6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen der Vinylhaltigen Phosphonsäuren in Schritt A) mindestens eine Substanz enthält, die zur Bildung von Radikalen befähigt ist.

7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Bildung von Radikalen befähigt Substanz als Lösung nach Schritt A) aber vor Schritt B) aufgebracht wird.

8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Eigenleitfähigkeit von mindestens 0,001 S/cm aufweist.

9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren und zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure enthält.

5

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.

11. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

10

12. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 11 und/oder eine oder mehrere Membranen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

15

Zusammenfassung

2002/CVG 003

Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran und deren Anwendung in Brennstoffzellen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure-Polymeren, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

10